

# 在掺 Si GaAs 单晶中 Ga 小晶面生长区的界区结构状态的研究

蒋 四 南

(中国科学院半导体研究所)

1981年6月3日收到

## 提 要

利用X射线技术研究了掺Si GaAs单晶的Ga小晶面生长区(S区)和非小晶面生长区(N区)的界区结构状态。在同一锭条中,分别切取(100)、(011)和(111)三个晶片。对每个晶片摄取不同衍射矢量的形貌相。实验观测到S、N区有一条明显的交界区。在界区呈现( $hkl$ )和( $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ )的衍射强度互补。研究结果表明:在S、N交界区存在晶格弯曲,弯曲晶面接近(111)面并使(220)晶面的取向变化最大。

## 一、引言

小晶面生长已在许多晶体如Ge<sup>[1]</sup>、Si<sup>[2]</sup>、InSb<sup>[3]</sup>、GaAs<sup>[4,5]</sup>和GaP<sup>[6]</sup>的生长中被观察到研究过。但大多是从晶体生长、杂质分凝或电学性能方面进行的,而对于小晶面生长区(简称S区)与非小晶面生长区(简称N区)的交界面的状态,文献[7]仅简单地提了一下,未见有对GaAs单晶的S、N区界面有专门报道。本文仅对水平生长GaAs单晶体中具有一个较大的Ga小晶面的S、N界面结构状态进行探讨。

## 二、样品制备

具有一个较大的Ga小晶面的GaAs单晶是用水平方法生长的掺Si单晶。掺Si浓度

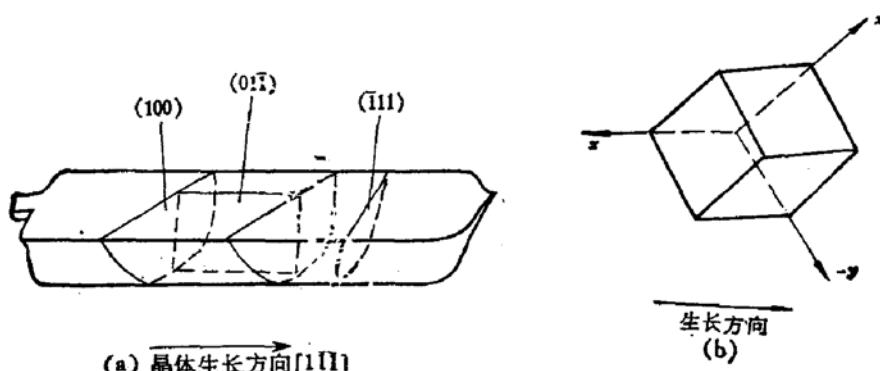


图 1

(a) 实验晶片在锭条中的部位 (b) 锭条的宏观坐标和结晶学方向的关系

为:  $N = 4.69 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ; 粒晶取向为  $[1\bar{1}\bar{1}]$ ; 电阻率  $\rho = 1.110 - 1.169 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ; 位错密度  $D < 100 \text{ cm}^{-2}$ . 在该晶体中分别切取  $(100)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  和  $(01\bar{1})$  三个晶片为实验样品, 切取部位如图 1(a) 所示, 结晶学取向如图 1(b) 所示. 在  $(100)$  晶片上用  $\text{KOH}$  腐蚀显示为 Ga 小晶面. 晶片经双面研磨、抛光后, 用  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 3:1:1$  腐蚀以去除表面损伤.

### 三、实验方法和实验结果

处理后的样品厚度  $t = 500 - 560 \mu\text{m}$ . 摄取形貌相选用  $\text{MoK}_{\alpha_1}$  辐射, 这时  $\mu_0 t = 16 - 18$ .  $\mu_0$  为  $\text{GaAs}$  对  $\text{MoK}_{\alpha_1}$  的线吸收系数. 在  $(100)$  晶片上, 摄取  $(022)$ 、 $(0\bar{2}\bar{2})$ 、 $(0\bar{2}\bar{2})$ 、 $(02\bar{2})$ 、 $(004)$ 、 $(00\bar{4})$ 、 $(040)$  和  $(0\bar{4}0)$  衍射面的形貌相. 在这些形貌相中均可明显地看出 S、N 界面, 如图 2 所示\*. 在界面处, 呈现出  $(hkl)$  和  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$  的衍衬强度反转. 在  $(022)$  和  $(0\bar{2}\bar{2})$  衍射的形貌相中, 我们还可以看出杂质条纹和位错线均连续地通过 S、N 界面.

图 3 和图 4 分别为  $(01\bar{1})$  晶片上的  $(20\bar{2})$ 、 $(\bar{2}02)$  和  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  晶片上的  $(220)$ 、 $(\bar{2}\bar{2}0)$  衍射的形貌相. 在  $(01\bar{1})$  晶片上, S、N 界区与  $(100)$  晶面没有明显差异; 而在  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  晶片上显示出 S 区已不满足衍射条件, 说明 S、N 两个区域的  $(220)$  晶面的取向有较大差异, 至少超出了动力学理论中色散表面所包含的角度范围.

为了得到 S、N 区的应力状态有关数据, 利用准直单色器来测定  $(100)$  晶片的  $(400)$  反射回摆曲线. 准直单色器是利用两个高完整性的硅单晶, 组成  $(422)$  非对称衍射. 光路图如图 5. 对  $\text{CuK}_{\alpha_1}$  辐射,  $(422)$  的 Bragg 角为  $44.015^\circ$ . 这样, 我们得到一束水平方向平行度约为  $0.1''$ 、偏振度在 95% 以上的 X 射线, 消除 X 射线发散度和偏振因子对回摆曲线的影响. 在 S 区和 N 区测得的回摆曲线如图 6 所示. 回摆曲线的半高宽在 S 区为  $50.2''$ , 在 N 区为  $79.5''$ .

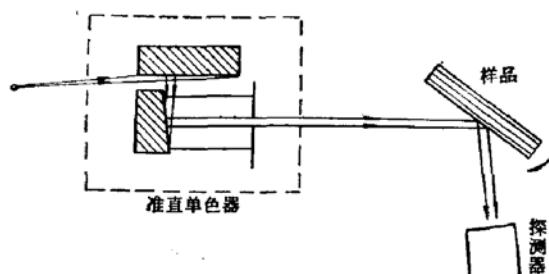


图 5 准直单色器光路示意图

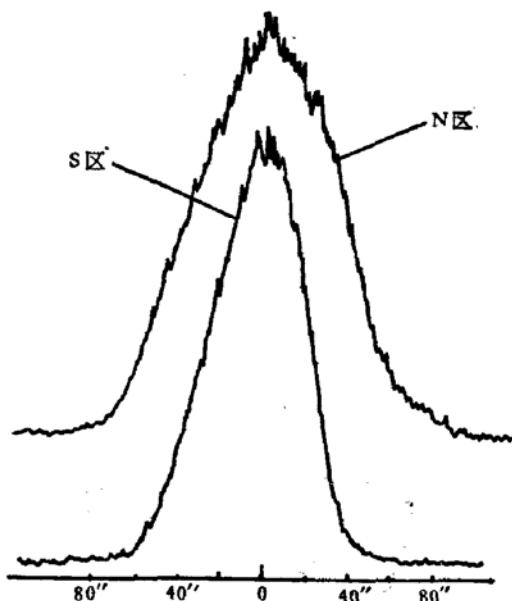


图 6 利用准直单色器测得的回摆曲线。  
 $\text{CuK}_{\alpha_1}$  ( $400$ ) 反射

\* 本文中图 2、3、4、7 和 9 见图版 I、II.

## 四、结 果 讨 论

图 2、图 3 所示的形貌相显示的 S、N 界区，呈现  $(hkl)$  与  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$  诸衍射面强度反转。当我们在  $(100)$  晶片上得到的  $(022)$  和  $(0\bar{2}\bar{2})$  衍射面形貌相重叠（如图 7 所示），S、N 界区消失，这表明在 S、N 界区衍衬强度互补。从而说明对  $(022)$  衍射，在 S、N 界区的角度偏离并没有超过动力学理论中色散面所要求的衍射角度范围。 $(0\bar{2}2)$ 、 $(20\bar{2})$ 、 $(004)$ 、 $(040)$  等诸衍射面亦如此。鉴于此，在界区衍射角度偏差最多只有几秒<sup>[8]</sup>，这正属于 Penning<sup>[9]</sup> 指出的小应力的动力学衍射效应。Penning 指出：当晶体存在小应力时，X 射线在晶体中的能流路径要发生弯曲。图 8 画出了一个均匀弯曲晶体 X 射线能流在 Borrmann 三角形中， $\alpha$  色散面所激发的 X 射线能流路径图。应力大小不同，出射位置和强度大小都将发生变化。由于  $\mu\sigma > 10$ ，很好地符合反常透射条件，在形貌相中，只有  $\alpha$  色散面所激发的 X 射线能透过晶体， $\beta$  色散面所激发的 X 射线完全被晶体吸收<sup>[8]</sup>。形貌相中，衍衬强度加强，表示晶格弯曲的曲率半径方向就是衍射矢量方向。反之，强度衍衬减弱，表示晶格弯曲的曲率半径方向同衍射矢量方向相反。在 S、N 界面， $(hkl)$  和  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$  衍衬互补，充分证明在 S、N 界区存在晶格弯曲。

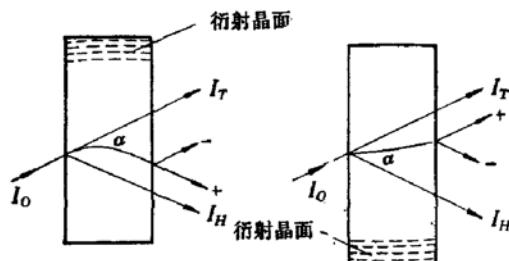


图 8 在均匀弯曲的晶面上， $\alpha$  色散面在 Borrmann 三角形中能流路径。  
“+”表示强度增加，“-”表示强度减少

就  $\{220\}$  和  $\{400\}$  诸衍射面而言， $(022)$  和  $(0\bar{2}\bar{2})$  的衍射衬度表明曲率半径方向为  $[0\bar{2}\bar{2}]$ 。同样， $(0\bar{2}2)$  和  $(02\bar{2})$  为  $[02\bar{2}]$ ， $(\bar{2}\bar{2}0)$  和  $(220)$  为  $[220]$ ， $(004)$  和  $(00\bar{4})$  为  $[00\bar{4}]$ ， $(040)$  和  $(0\bar{4}0)$  为  $[0\bar{4}0]$ 。综合衍射衬度的强弱，估算曲率半径的大小，近似地可以认为合成方向是  $[1\bar{1}\bar{1}]$ ，这正是生长方向，弯曲平面为  $(1\bar{1}\bar{1})$ ，凹面对着生长方向。既然在 S、N 界区存在着晶格弯曲，必定在界面蕴藏着较大的形变能，当解理晶体时，在解理面上应当显示界面的痕迹。解理金相图 9 证实了这一分析。

在图 9 中，我们看到一条与  $[0\bar{1}\bar{1}]$  成  $37^{\circ}12'$  的线痕。在  $(01\bar{1})$  晶面内， $[0\bar{1}\bar{1}]$  与  $[1\bar{1}\bar{1}]$  的夹角为  $35^{\circ}16'$ ，接近实际所测量的角度。可见，在解理金相图上所观察到的线痕即为  $[1\bar{1}\bar{1}]$  方向。

用准直单色器测得的迴摆曲线（图 6）的半高宽指出：N 区比 S 区大  $29.3''$ ，这说明 N 区的内应力比 S 区大<sup>[10]</sup>。由于内应力表征晶格的畸变，所以，相对来讲，S 区的完整性比 N 区高。两个具不同内应力区域相互影响的结果造成了 S、N 界区晶格弯曲；并表现为在界区上靠 S 区一侧界面受有张应力，在 N 区一侧为压应力。Rozgonyi 和 Miller<sup>[11]</sup> 指出：在反常透射形貌相中，相对于完整晶体衍射区而言，衍射强度增加或减少同应力状态有如

下关系:

对于压应力:	$\mathbf{g} \cdot \mathbf{H} > 0$	黑
	$\mathbf{g} \cdot \mathbf{H} < 0$	白
对于张应力:	$\mathbf{g} \cdot \mathbf{H} > 0$	白
	$\mathbf{g} \cdot \mathbf{H} < 0$	黑

这里  $\mathbf{g}$  为衍射矢量,  $\mathbf{H}$  为倒易格子矢量。根据形貌相在界区的衍衬度亦证明: 在 S、N 界区的 S 一侧为张应力, N 一侧为压应力。

S、N 两个区域的内应力如此不同, 以致使 S、N 界区晶格弯曲, 我们认为同掺杂元素 Si 和生长机制都有关系。

在我们研究的舟生长掺 Si GaAs 中, 由于小晶面存在, 使得杂质出现异常分凝, 在小晶面区杂质的有效分凝系数增大, 从而使得 S 区的 Si 浓度比 N 区大<sup>[12]</sup>。我们用微区激光光谱分析亦证明了这一点, 如图 10 所示。



图 10 激光微区光谱分析, 波长为 2881.5 Å  
的强度相对值。

- a. S 区的 Si 含量相对值
- b. N 区的 Si 含量相对值

Si 是四族元素, 在 GaAs 中是替代式, 所以它既可以是 n 型杂质, 也可以是 p 型杂质。Kung<sup>[13]</sup> 指出: 在 GaAs 体材料中, 杂质 Si 主要占据 Ga 位。Kachare 等<sup>[14]</sup> 在详细研究液相外延掺 Si-GaAs 的特性时指出: 即使是 p 型 GaAs,  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  的浓度也大于  $\text{Si}_{\text{As}}$  的浓度。在体 GaAs 单晶中, Si 主要占据 Ga 位, 而在 S 区 Si 亦可能有一部分占据 As 位, 从而在 GaAs 中的 S 区既有 Si-As 键, 也有 Si-

Ga 键, 甚至可能出现 Si-Si 键。由于 Si 的键力强, 增强了 GaAs 的平均键力, 使得畸变较困难, 促使晶格较完整。这与 Patel<sup>[15]</sup> 和关保夫<sup>[16]</sup> 等在研究重掺单晶时观察到对位错有抑制作用的结论类似。

从生长角度来看, 造成 S、N 区内应力不同的原因可能还有 GaAs 与舟沾润问题。由于 GaAs 与舟的膨胀系数不同, 在降温时会引入较大的应力。文献 [12] 虽然很好地解决了沾润问题, 把这种应力已控制在位错滑移屈服应力以下, 并得到了低位错单晶, 有效地抑制了位错的长大, 但沾润所引入晶体的内应力仍不能完全消除, 它将引起晶格畸变。S 区正好在自由表面一侧, 未受到沾润应力。N 区与舟相接触, 受到沾润应力, 这可能是 N 区比 S 区应力大的第二个原因。

## 五、结 论

综合上面的实验结果及讨论, 我们可以得到如下结论:

1. S、N 区界面的晶体结构状态发生了变化, 晶格有弯曲现象。弯曲面接近 (111) 晶面, 凹面向着生长方向。 (111) 晶面弯曲, 使 (220) 晶面的取向变化最大。
2. S、N 界区的晶格仍保持连续, 晶格弯曲是由于 S、N 区具有不同的应力状态。
3. S、N 两个区域具有不同内应力是由于 Si 在 S、N 区具有不同的浓度及沾润应力

两个原因引起的。

本文得到林兰英、许振嘉的指导，得到褚一鸣、何宏家、吕惠云、王玉田、任庆余、单树森等许多同志的帮助，一并感谢。

### 参 考 文 献

- [1] J. A. M. Dikhoff, *Solid State Electronics*, 1, 202 (1960).
- [2] W. Edwards, *Can. J. Phys.*, 38, 439 (1960).
- [3] J. B. Mullin and K. F. Hulme, *J. Phys. Chem. Solids*, 17, 1 (1960).
- [4] C. Z. Lemay, *J. Appl. Phys.*, 34, 439 (1963).
- [5] T. Iizuka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 7, 490 (1968).
- [6] M. Watanabe, *J. Crystal Growth*, 24/25, 380 (1974).
- [7] 褚一鸣、何宏家、曹福年、白玉柯、费雪英、王凤莲, 半导体学报, 2, 85 (1981).
- [8] B. W. Batterman and H. Cole, *Rev. Mod. Phys.*, 36, 681 (1964).
- [9] P. Penning and D. Polder, *Philips Res. Reports*, 16, 419 (1961).
- [10] A. Authier, "Modern Diffraction and Imaging Techniques in Material Science", Proc. Internal Sum. Cour. Mat. Sci., p. 501 (1969).
- [11] G. A. Rozgony and D. C. Miller, *Thin Solid Films*, 31, 185 (1976).
- [12] 硅化镓单晶组, 萍口火柴厂, 稀有金属, 1977 年, 第 2 期, 29—35 页。
- [13] J. K. Kung, *J. Appl. Phys.*, 45, 2254 (1974).
- [14] A. H. Kachare, *J. Appl. Phys.*, 47, 5002 (1976).
- [15] J. R. Patel, *J. Appl. Phys.*, 34, 788 (1963).
- [16] 关保夫, 应用物理, 46, 637 (1978).

### Investigation of Interface Structure of Ga Facet Grown in the Si-Doped GaAs Crystals

Jiang Sinan

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

#### Abstract

The interface structure between the Ga facet grown region (S region) and the normal crystal region (N region) of Si-doped GaAs crystals has been studied using X-ray techniques. Three wafers with orientation of (100), (01 $\bar{1}$ ) and (11 $\bar{1}$ ) cut from a single crystal were examined by X-ray topography according to different diffraction vector. It was found that there was a sharp interface region between S and N regions in which the diffraction intensity of ( $h k l$ ) and ( $\bar{h} \bar{k} \bar{l}$ ) compensated each other. It was also shown that crystal lattice bend occurred at the interface of the S, N regions that the bent crystal face approached the (111) face, this bringing to the (220) face a maximum change of orientation.